

УДК 622.765; 661.185

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПАВ-АКТИВНЫЕ СОБИРАТЕЛИ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

**Шаповалов Н.А., Полуктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А.,
Винцовская И.Л., Рядинский М.М.**

*ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: val.po@bk.ru*

Исследована возможность использования отечественных фосфорсодержащих ПАВ в качестве флотационных реагентов для обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения. Целью исследований являлось получение высококачественного апатитового концентрата ($P_2O_5 > 39\%$) из исходных руд и нефелинового концентрата ($Al_2O_3 > 28\%$) из камерного продукта флотации апатита. Представлены основные характеристики исходных апатит-нефелиновых руд, изучены их химический и минералогический составы. Апатитовый концентрат получали прямой флотацией по открытому и замкнутому циклам. В качестве флотационных реагентов – собирателей при обогащении апатита использовали эфиры фосфорной кислоты импортного и отечественного производства. Нефелиновый концентрат получали, используя обратную флотацию. Сравнительные анализы полученных результатов свидетельствуют о том, что предложенные отечественные флотореагенты в отличие от импортных аналогов более технологичны и эффективны, при этом их стоимость ниже. Использование специально разработанных собирателей для флотации нефелина позволяет на 50% увеличить выход и значительно улучшить качество концентрата.

Ключевые слова: флотация, апатит, нефелин, фосфорсодержащие ПАВ, жирные кислоты таллового масла

DOMESTIC PHOSPHORUS SURFACTANT – ACTIVE COLLECTORS COMPLEX SEPARATION OF APATITE-NEPHELINE DIRT

**Shapovalov N.A., Poluektova V.A., Gorodov A.I., Krayniy A.A.,
Vintskovskaya I.L., Ryadinskiy M.M.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: val.po@bk.ru

The possibility of using domestic phosphorus surfactant as flotation reagents for the separation of apatite-nepheline dirt deposits of the Khibiny. The purpose of study is to obtain high-quality apatite ($P_2O_5 > 39\%$) of the original ores and nepheline concentrate ($Al_2O_3 > 28\%$) of the product chamber flotation of apatite. The main characteristics of the original apatite-nepheline dirt, studied their chemical and mineralogical composition. Apatite concentrate obtained direct flotation on the open and closed loop. As flotation reagents – collectors used for the separation of apatite phosphate esters imported and domestically produced. Nepheline concentrate was prepared using a reverse flotation. Comparative analysis of the obtained results show that the proposed domestic flotation reagents unlike imported counterparts, more technologically advanced and efficient, while their cost is lower. Using a specially developed collectors for flotation of nepheline allows to increase the yield of 50% and significantly improve the quality of the concentrate.

Keywords: flotation, apatite, nepheline, phosphate-based surfactant, tall oil fatty acids

В связи с ограничением и запретом на импорт в Россию сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия из стран, поддержавших антироссийские санкции, необходимо гарантировать продовольственную безопасность страны, т.е. полностью обеспечить жителей отечественными продуктами питания. Это, в свою очередь, требует урожайности сельскохозяйственных культур, что невозможно без внесения в почву нужного количества минеральных удобрений. Незаменимым сырьем для производства фосфорных удобрений служит апатитовый концентрат. Подсчитано, что одна тонна такого продукта, превращенного в суперфосфат, дает с каждого гектара весьма существенную прибавку урожая, составляющую в центнерах: пшеницы – 30, картофеля – 160, сахарной свеклы – 200 [1].

В России главную роль по запасам и добыче апатитсодержащих руд играют апатит-нефелиновые месторождения Хибинского массива (Кольский полуостров). Содержание P_2O_5 в рудах различных промышленно-генетических типов колеблется в широких пределах, от 0,4 до 36,7%. Кроме того, для апатит-нефелиновых руд важной составляющей является нефелин, концентрат которого используется для получения алюминия, а также соды, поташа, цемента, галлия.

В связи с существенным и нарастающим истощением запасов богатых апатит-нефелиновых руд возникает необходимость вовлечения в переработку бедных руд и отходов горнопромышленных предприятий с существенно отличающимся минералогическим составом. Получить высококачественные апатитовые и нефелиновые

концентраты можно с помощью флотационного обогащения.

Апатитовый концентрат получают с помощью прямой флотации. Основными собирателями являются гидролизованное талловое масло, реагенты на его основе с добавками ПАВ и алкиловые эфиры фосфорной кислоты, как правило импортного производства [2].

При обогащении апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения применяют собирательную смесь (СС), состоящую из гидролизованных талловых масел, хвойных и лиственных пород древесины, дистиллированного таллового масла и алкилбензолсульфокислоты, и эфиры фосфорной кислоты (ЭФК) импортного производства. Омыленные талловые масла наряду с собирательными свойствами обладают пенообразующим действием, т.е. являются собирателями-пенообразователями. При этом селективность действия и пенообразующая способность собирательной смеси зависят от соотношения в ней реагентов, что используется как способ регулирования флотационных свойств

собирателя при обогащении различных по составу и технологическим свойствам перерабатываемых руд [2].

Нами исследована возможность повышения селективности флотации апатит-нефелиновых руд путем использования таких флотационных реагентов, как ФЛОН-I, ФЛОН-II, ФЛОН-III, ФЛОН-IV, ФЛОН-V, ФЛОН-A и ФЛОН-N. Данные флотационные реагенты разработаны совместно научно-производственным предприятием ООО «НПП ХимпромСервис» и Белгородским государственным технологическим университетом им. В.Г. Шухова. Действие разработанных флотореагентов сравнивали с реагентами, уже хорошо зарекомендовавшими себя, СС и ЭФК [2].

Апатитовый концентрат получали флотационным разделением апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения по открытому (рис. 1, а) и замкнутому циклам (рис. 1, б).

Химический и минералогический составы руд представлены в табл. 1, 2. Гранулометрический состав питания флотации – 34 % частиц размером больше 0,16 мм.

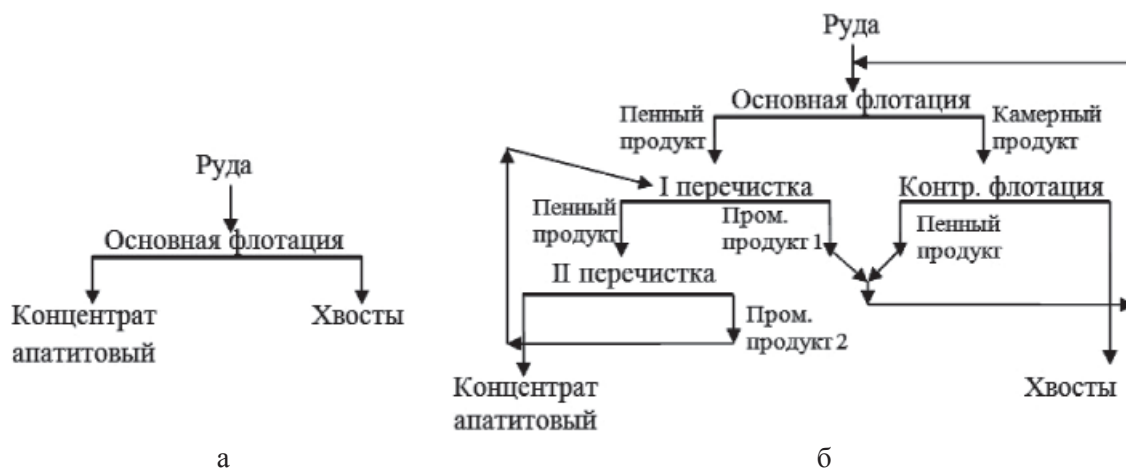


Рис. 1. Схемы флотации:
а – открытый цикл; б – замкнутый цикл

Таблица 1

Химический состав руды, %

P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	F	TiO ₂	SrO	Прочее
13 ± 1	14 ± 1	29 ± 2	15 ± 1	13 ± 1	5 ± 0,5	2 ± 0,5	2 ± 0,5	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1

Таблица 2

Минералогический состав руды, %

Апатит	Нефелин	Эгирин	Сфен	Титано-магнетит	Гидро-слюды	Лепидо-мелан	Полевые шпаты	Ильменит	Шламы
32 ± 2	40 ± 2	10 ± 2	3 ± 0,5	1,5 ± 0,5	1 ± 0,2	0,2 ± 0,1	5 ± 1,5	0,2 ± 0,1	4 ± 0,5

Лабораторные исследования осуществлялись на флотационной машине ФМ-3. Опыты проводили в камерах разного объема 0,5, 1 и 1,5 л, число оборотов импеллера 1000–1500 об/мин, расход подаваемого воздуха 0,5–3 дм³/мин. Время флотации 3–8 мин. Расход собирательной смеси 100–1500 г/т. Температура пульпы колебалась от 18 до 23 °С. Среда пульпы щелочная (рН 9–12). Результаты флотации оценивали по следующим показателям: содержание P_2O_5 и Al_2O_3 в концентратах, выход концентратов и извлечение оксидов (P_2O_5 и Al_2O_3).

В качестве собирателей апатита при флотации в замкнутом цикле использовали смеси (СС, СС + ФЛОН-III, СС + ЭФК), показавшие лучшие результаты при флотации в открытом цикле [3]. Данные собиратели позволяют получить схожие результаты по содержанию в концентрате P_2O_5 (~39%). Однако по выходу концентрата и извлечению P_2O_5 смеси СС + ФЛОН-III и СС + ЭФК превосходят СС. Наиболее селективной по сравнению со смесью СС + ЭФК является смесь 70% СС + ФЛОН-III.

Из камерного продукта (хвостов) апатитового производства, которые образуются при обогащении апатит-нефелиновых руд, обратной флотацией получают нефелиновый концентрат. При этом предусматривается классификация хвостов апатитовой флотации по классу < 0,16 мм, доизмельчение более крупных частиц и удаление мелких частиц (< 0,040 мм) обесшламливанием.

Технологическая схема лабораторной флотации нефелина представлена на рис. 2.

В последние годы резко ухудшился качественный состав перерабатываемых апатит-нефелиновых руд и соответственно хвостов апатитовой флотации. Вследствие этого возникают трудности в получении кондиционного нефелинового концентрата для производства глинозема (28,5% Al_2O_3 общ.).

Химический состав нефелиновой фракции представлен в табл. 3.

Обратная флотация нефелина осуществляется с большим расходом (1000–1500 г/т) жирнокислотного собирателя, состоящего из смеси омыленных сырых талловых масел (СТМ) хвойных и лиственных пород древесины в сильнощелочной среде. Однако применение СТМ в цикле нефелиновой флотации не обеспечивает получение нефелинового концентрата стабильного качества с удовлетворительным извлечением глинозема. Учитывая это, для флотации нефелина были предложены следующие флотореагенты: ФЛОН-А, ФЛОН-Н и ФЛОН-III. Эти реагенты обладают диспергирующим действием, устойчивы к солям жесткости и растворимы в воде [5–8].

Флотацию проводили в камере объемом 1 л. Для интенсификации процесса и улучшения качества концентрата применяли хлорид кальция ($CaCl_2$), который активирует поверхность нефелина и способствует повышению прочности закрепления собирателя [6].

Результаты лабораторных экспериментов флотации нефелина представлены на рис. 3.



Рис. 2. Технологическая схема обратной флотации нефелина

Таблица 3

Химический состав нефелиновой фракции, %

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	P_2O_5	Прочее
23 ± 1	43 ± 2	15 ± 1	3 ± 0,3	5 ± 0,5	2 ± 0,3	2 ± 0,3	1 ± 0,3	1 ± 0,3	0,5 ± 0,1

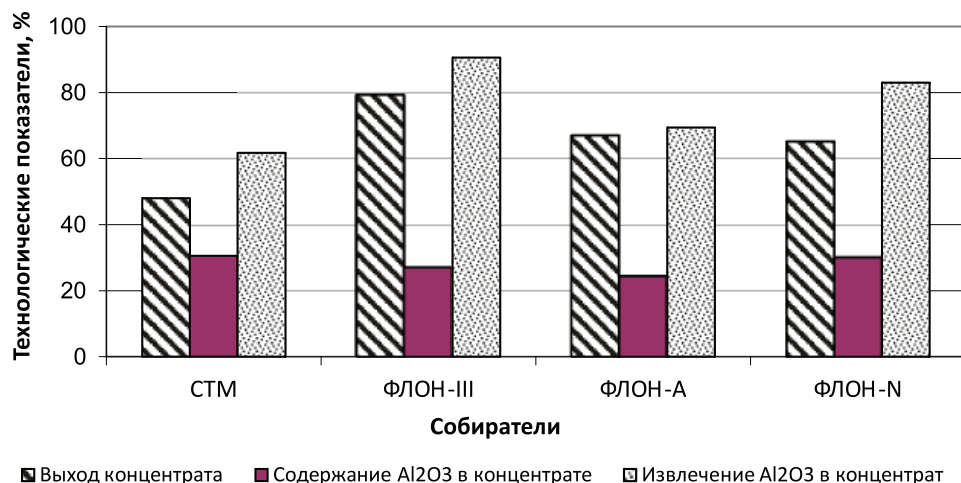


Рис. 3. Результаты флотации нефелина

Данные рис. 3 свидетельствуют о том, что ряд предложенных собирателей ФЛОН-III и ФЛОН-А не позволяют получить концентрат с требуемым содержанием Al_2O_3 в концентрате, которое достигается при использовании базового флотореагента (СТМ). Использование собирателя ФЛОН-N позволяет получить высококачественный нефелиновый концентрат с содержанием Al_2O_3 больше 30 % при выходе концентрата – 62–66 % и извлечением Al_2O_3 – 80–83 %. При этом расход собирателя ФЛОН-N в 3 раза меньше в сравнении со стандартным режимом (СТМ). Таким образом, использование отечественного флотореагента ФЛОН-N в качестве собирателя способствует повышению технологических показателей флотации нефелина и улучшению качества нефелинового концентрата.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что отечественные флотационные реагенты являются высокоселективными и эффективными собирателями для прямой флотации апатита и для обратной флотации нефелина, способными обеспечить высокие технологические показатели процесса обогащения.

Статья подготовлена в рамках научного проекта по. 14-41-08015 р. оф. и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.

Список литературы

1. Гурьев А.А., Рыбников М.К., Давыденко В.В., Левин Б.В. АО «Апатит». Флагману горно-химической промышленности России – 85 лет // Горный журнал. – 2014. – № 10. – С. 4–8.
2. Лавриненко А.А., Шрадер Э.А., Харчиков А.Н., Кунилова И.В. Оценка селективности флотации апатита из

комплексной руды // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья: Международное совещание «Плаксинские чтения 2013». – Томск, 16–19 сентября 2013. – С. 366–368.

3. Лыгач В.Н., Ладыгина Г.В., Брыляков Ю.Е., Кострова М.А. Повышение эффективности нефелинового производства на АНОФ-П ОАО «Апатит» путем совершенствования реагентного режима обратной флотации нефелина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 10. – С. 365–369.

4. Мухина Т.Н. Повышение эффективности обратной флотации нефелина при использовании высокомолекулярных алкилбензосульфонов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. – СПб, 2004. – 20 с.

5. Шаповалов Н.А., Крайний А.А., Городов А.И., Макущенко И.С. Изучение влияния различных видов собирателей и депрессоров на флотацию железосодержащих минералов Михайловского месторождения // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9, ч.2. – С. 318–323.

6. Шаповалов Н.А., Крайний А.А., Городов А.И., Хачатуров А.А., Сорокина О.В. Флотация гематитовых кварцитов катионными собирателями // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 3–5 декабря 2014. – Старый Оскол. Т.1. – С. 31–36.

7. Шаповалов Н.А., Крайний А.А., Кичигин Е.В., Шевцова Р.Г., Городов А.И., Макущенко И.С., Сорокина О.В., Хачатуров А.А. Флотационное обогащение железистых кварцитов: монография. – Белгород: изд-во БГТУ им В.Г. Шухова, 2014. – 171 с.

8. Шаповалов Н.А., Шевцова Р.Г., Городов А.И., Винцовская И.Л., Рядинский М.М., Крайний А.А. Флотационное обогащение апатит-нефелиновых руд // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 3–5 декабря 2014. – Старый Оскол. Т.1. – С. 23–28.

References

1. Gurev A.A., Rybnikov M.K., Davydenko V.V., Levin B.V. AO «Apatit». Flagmanu gorno-himicheskoy promyshlennosti Rossii 85 let // Gornyy zhurnal. 2014. no. 10. pp. 4–8.
2. Lavrinenko A.A., Shrader Je.A., Harchikov A.N., Kunilova I.V. Ocenka selektivnosti flotacii apatita iz kompleksnoy rudy // Innovacionnye processy kompleksnoy i glubokoy

pererabotki mineralnogo syrja: Mezhdunarodnoe soveshhanie «Plakinskie chtenija 2013». Tomsk, 16–19 sentjabrja 2013. pp. 366–368.

3. Lygach V.N., Ladygina G.V., Bryl'jakov Ju.E., Kostrova M.A. Povyshenie jeffektivnosti nefelinovogo proizvodstva na ANOF-II OAO «Apatit» putem sovershenstvovanija reagentnogo rezhima obratnoj flotacii nefelina // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten. 2007. no. 10. pp. 365–369.

4. Muhina T.N. Povyshenie jeffektivnosti obratnoj flotacii nefelina pri ispolzovanii vysokomolekuljarnyh alkilbenzosulfonатов: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk: 25.00.13. SPb, 2004. 20 p.

5. Shapovalov N.A., Krajnij A.A., Gorodov A.I., Makushhenko I.S. Izuchenie vlijanija razlichnyh vidov sobiratelej i depressorov na flotaciju zhelezosoderzhashhih mineralov Mihajlovskogo mestorozhdenija // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 9, ch.2. pp. 318–323.

6. Shapovalov N.A., Krajnij A.A., Gorodov A.I., Hachaturov A.A., Sorokina O.V. Flotacija gematitovyh kvarcitov kationnymi sobirateljami // Sovremennye problemy gorno-metallurgicheskogo kompleksa. Nauka i proizvodstvo: materialy HI Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. 3–5 dekabrja 2014. Staryj Oskol. T.1. pp. 31–36.

7. Shapovalov N.A., Krajnij A.A., Kichigin E.V. Shevcova R.G. Gorodov A.I., Makushhenko I.S., Sorokina O.V.,

Hachaturov A.A. Flotacionnoe obogashhenie zhelezistykh kvarcitov: monografija. Belgorod: izd-vo BG TU im V.G. Shuhova, 2014. 171 p.

8. Shapovalov N.A., Shevcova R.G., Gorodov A.I., Vinckovskaja I.L., Rjadinskij M.M., Krajnij A.A. Flotacionnoe obogashhenie apatit-nefelinovykh rud // Sovremennye problemy gorno-metallurgicheskogo kompleksa. Nauka i proizvodstvo: materialy HI Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. 3–5 dekabrja 2014. Staryj Oskol. T.1. pp. 23–28.

Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по научной работе, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 10.03.2015.